

ESTUDIO ELIPSOMÉTRICO *IN SITU* DE LA EXPANSIÓN TÉRMICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE QUITOSANO Y QUITINA

A. Mendoza-Galván*, Z. Montiel-González y J. G. Luna-Bárceñas.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN - Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, 76230 Querétaro, Qro., México - amendoza@gro.cinvestav.mx; zmontiel@gro.cinvestav.mx; gluna@gro.cinvestav.mx

Se depositaron películas de quitosano y quitina sobre silicio utilizando el método de inmersión. El intervalo de espesores obtenidos fue de 140-360 nm. Para el estudio en función de la temperatura se acopló a un elipsómetro, una celda de alta presión, provista de un sistema de calentamiento. Efectuando mediciones *in situ* entre 30 y 180 °C en aire, se obtuvieron tanto el espesor de las películas como su índice de refracción en función de la temperatura. Ambos biopolímeros presentaron una contracción al aumentar la temperatura, siendo mayor en quitosano (~15%) que en quitina (~5%). El espesor como función de la temperatura presenta una inflexión a temperaturas de 50-60 °C. Para evaluar el efecto de la humedad del ambiente sobre el comportamiento térmico, se realizaron mediciones en una atmósfera rica en nitrógeno. Los resultados obtenidos sugieren que algunas relajaciones térmicas pueden verse seriamente afectadas por la presencia de humedad en los biopolímeros hidrofílicos. De hecho, existe una gran controversia en la literatura sobre si estos materiales exhiben temperatura de transición vítrea o algunas otras relajaciones térmicas como α y β . Se espera que este trabajo establezca bases para futuras investigaciones de propiedades ópticas y eléctricas de polisacáridos.

Introducción. La investigación sobre materiales orgánicos y poliméricos como candidatos promisorios para ser utilizados en transmisión, almacenamiento y procesamiento de información óptica, ha aumentado dramáticamente. El interés se centra en las ventajas que los polímeros poseen, incluyendo buenas propiedades ópticas y mecánicas, alta integridad estructural, excelente procesabilidad y bajos costos de las materias primas. Además, los polímeros han tenido un éxito fundamental en el mejoramiento de estructuras y propiedades deseadas por medio del diseño molecular.^{1,2} En este contexto, las películas poliméricas juegan un importante rol en tecnologías de diversas áreas, donde pueden funcionar como lubricante o protector del material activo, o bien trabajar como material activo por si mismas en un amplio intervalo de dispositivos microelectrónicos y de sensores.³ Biopolímeros como el quitosano y la quitina han encontrado una gran aceptación en este sentido ya que, debido a sus características excepcionales, se han encontrado aplicaciones especializadas tales como, generadores de ambientes biológicamente inertes y flexibles para monitoreo y manipulación de macromoléculas, formación de complejos con óxidos metálicos para asegurar una alta conductividad protónica y obtención de efectos visuales específicos por medio de películas multicapas con combinación de distintos espesores. Esta situación motiva a la investigación de las propiedades de estos materiales depositados como películas delgadas debido a que en la medida que se conozcan más a detalle sus propiedades y los comportamientos de estas, en función de variables de procesamiento y desempeño, se podrá tener acceso al diseño de materiales con propiedades preconcebidas. Para películas delgadas, las técnicas ópticas son de gran utilidad debido a su alta precisión y sensibilidad para la determinación de diferentes parámetros ópticos y microestructurales.^{4,5} Utilizando elipsometría *in situ* se determina la variación del espesor con la temperatura, lo que permite obtener el coeficiente de expansión térmica y la temperatura de transición vítrea, parámetros que pueden ser afectados por la cantidad de humedad las películas.

Sección experimental. Quitosano $M_w \approx 150,000$ g/gmol, 96 % de desacetilación de Fluka fue disuelto en Ac. Acético/Agua (1% v/v) grado reactivo (Baker) en concentraciones de 0.5 y 1.0 % p/v. Quitina grado práctico 96 % de grado de acetilación de Sigma fue disuelta en Hexafluoroisopropanol grado

reactivo (Baker) a 0.5 % p/p. Se depositaron películas por inmersión sobre sustratos de silicio con orientación (100) (Atomergic).⁶ Las mediciones in situ en función de la temperatura se llevaron a cabo en un sistema elipsométrico de alta presión y variación de temperatura. Inicialmente se programó una temperatura de 30 °C, se dejó estabilizar el sistema durante 30 min y evitando mover la celda elipsométrica se midió a esta temperatura. A partir de aquí se tomaron mediciones cada 10 °C, dejando estabilizar el sistema 30 min antes de tomar cada medición, la razón de calentamiento fue de 3 grados/min aproximadamente. Los espectros elipsométricos se obtuvieron con un equipo Uvisel-DH10 (Jobin Yvon) a un ángulo de incidencia de 70° y fueron analizadas con el software DeltaPsi 2.

Resultados y discusión. En la Figura 1 se presentan los espectros elipsométricos Ψ y Δ de películas de quitosano, experimentales con línea continua y mejores ajustes con línea punteada. La flecha indica el desplazamiento de los espectros a medida que aumenta la temperatura, lo cual es indicativo de una contracción de la película. Claramente, para una temperatura de 180 °C los espectros son diferentes a los de menor temperatura, siendo indicativo de que ocurrió un cambio permanente en la película, probablemente degradación.

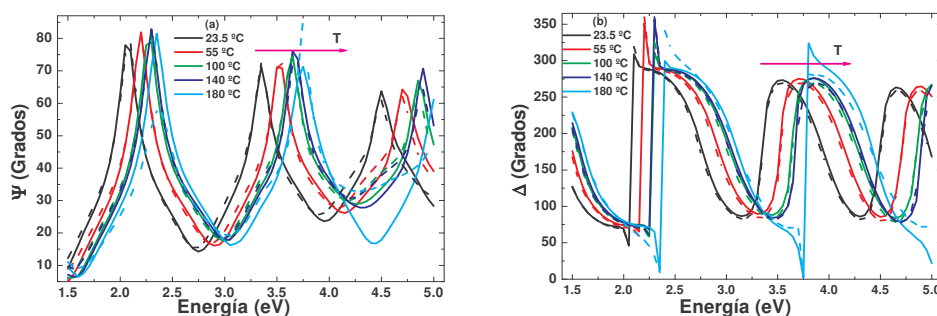


Figura 1. Desplazamiento de los espectros del ángulo Ψ (a) y Δ (b) en función de la temperatura para la película QS1%V5Ac. Las líneas continuas representan los datos experimentales y las líneas punteadas a los ajustes.

A partir del análisis de los espectros elipsométricos se obtienen el espesor (d) e índice de refracción (n) de la película para cada temperatura. En la Figura 2 se muestra la dependencia obtenida, donde se ha graficado el cambio relativo del espesor respecto a su valor inicial d_0 , Figura 2a. De esta figura es posible calcular propiedades de las películas como son su temperatura de transición vítrea T_g y coeficientes de expansión térmica lineal α . El aumento n con la temperatura, Figura 2b, se puede relacionar directamente con un proceso de densificación del material.

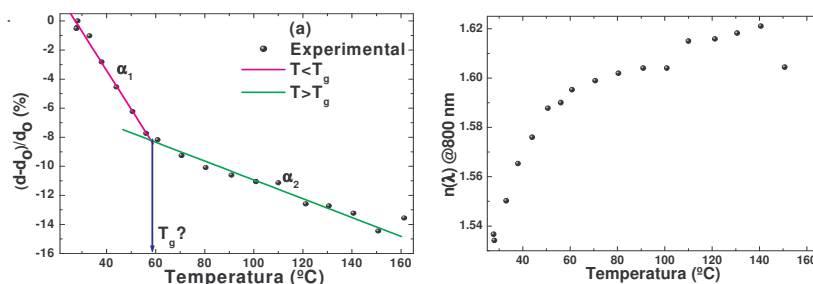


Figura 2. a) Cambio relativo en el espesor y, b) índice de refracción, en función de la temperatura.

Como puede apreciarse en la Figura 2a, el cambio relativo de espesor presenta un comportamiento lineal en dos regiones de temperatura, con un cambio de pendiente (inflexión) aproximadamente a los

60 °C. De las pendientes de las rectas trazadas resulta posible determinar la T_g y los coeficientes α . Considerando que los polímeros están depositados sobre un sustrato y durante el experimento no sufren desprendimiento, el área del polímero (A) no cambia al variar la temperatura, y así el cambio de volumen se considera solamente debido al cambio en el espesor de la película (d), el cual es realmente el parámetro que es posible determinar de las mediciones elipsométricas. Por definición, el coeficiente volumétrico de expansión térmica es⁶

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left[\frac{dV}{dT} \right]_P \quad (1)$$

En el caso de una dependencia lineal del volumen con respecto de la temperatura, la derivada de la ecuación (1) se puede calcular mediante la determinación de la pendiente de la línea que describe tal comportamiento, es decir,

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left[\frac{(V_f - V_0)}{(T_f - T_0)} \right] \quad (2)$$

Considerando un área constante ($V=A*d$), la ecuación (2) queda expresada en términos del espesor, donde α representa a β para procesos que exhiben comportamiento lineal:

$$\alpha = \frac{1}{d_0} \left[\frac{(d_f - d_0)}{(T_f - T_0)} \right] \quad (3)$$

Para el caso de la T_g , esta se considera cuando ocurre un cambio en el valor de α , es decir, cuando aparece una inflexión en el comportamiento del espesor con respecto de la temperatura, lo que corresponde al cruce de las rectas trazadas en la Figura 2a. Es importante señalar que la transición vítrea no es un proceso puntual, sino que se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura y generalmente se representa dando el valor donde inicia el proceso de transición.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para tres películas de quitosano sometidas al procedimiento experimental anterior. Se puede observar que la T_g se presentó en el intervalo 52-60 °C y que los valores de los coeficientes de expansión térmica lineal resultaron negativos. Los dos conjuntos de valores para la muestra QS1%V1Ac corresponden a dos mediciones consecutivas como se explicará más adelante.

Tabla 1. Propiedades físicas de películas de quitosano determinadas por medio de los experimentos realizados *in situ* en función de la temperatura.

Muestra	d_0 (nm)	T_g (°C)	$\alpha_1 (T < T_g)$ (°C ⁻¹)	$\alpha_2 (T > T_g)$ (°C ⁻¹)	Valor máximo $\Delta d/d_0$ (%)
QS0.5%V4Ac	173	60	$-2.66 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4}$	$-6.5 \times 10^{-4} \pm 3.2 \times 10^{-5}$	15
QS1%V5Ac	360	59	$-2.5 \times 10^{-3} \pm 2.9 \times 10^{-4}$	$-6.5 \times 10^{-4} \pm 1.1 \times 10^{-4}$	15
QS1%V1Ac*	206	52	$-2.5 \times 10^{-3} \pm 2.9 \times 10^{-4}$	$-6.5 \times 10^{-4} \pm 3.3 \times 10^{-5}$	15
		56	$-1.9 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4}$	$-5.4 \times 10^{-4} \pm 2.3 \times 10^{-6}$	

En el caso de la quitina, el cambio de espesor relativo para esta película, presentado en la Figura 3a, permite el cálculo de la T_g , así como los coeficientes volumétricos de expansión térmica. Cabe resaltar que el cambio relativo en espesor total es menor en quitina que en quitosano, y la inflexión ocurre en la misma región de temperatura, 51 °C. Para temperaturas menores a la anterior la razón de contracción es alta y para temperaturas entre 51 y 100 °C la expansión térmica es casi cero, con una tendencia a ser

positiva para $T > 100$ °C. El índice de refracción, en forma contraria a lo que ocurre con películas de quitosano, presenta una disminución en función de la temperatura, Figura 3b, lo cual podría ser interpretado en términos de una disminución de la polarizabilidad molecular.

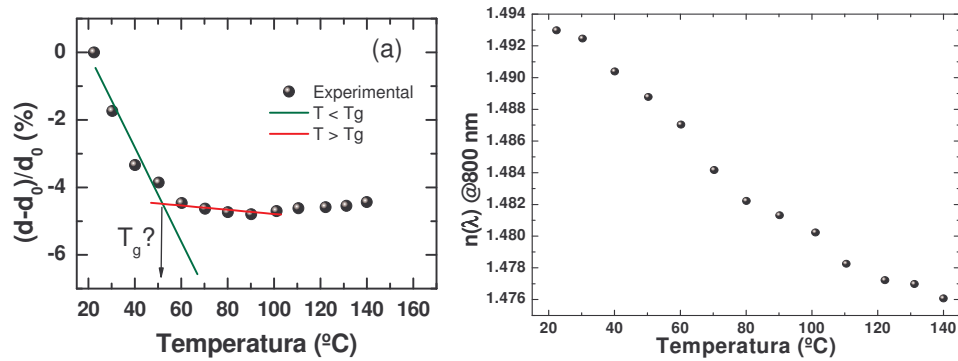


Figura 3. a) Espesor relativo y b) Índice de refracción de la película QT0.5%V3HFIP.

Los valores de las propiedades de la película de quitina obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas de la película de QT determinadas por medio de los experimentos realizados in situ en función de la temperatura.

Muestra	d_0 (nm)	T_g (°C)	$\alpha_1 (T < T_g)$ (°C ⁻¹)	$\alpha_2 (T > T_g)$ (°C ⁻¹)	Valor máximo $\Delta d/d_0$ (%)
QT0.5%V3HFIP	136	51	$-1.1 \times 10^{-3} \pm 2.0 \times 10^{-4}$	$-2.6 \times 10^{-5} \pm 3.1 \times 10^{-6}$	5

Una vez obtenidas las propiedades físicas de las películas estudiadas, consideramos las observaciones más importantes para tratar de entender los fenómenos que se presentaron. En la Figura 4 se presentan los resultados de un experimento sobre una película de quitosano: i) se realizaron mediciones de temperatura ambiente hasta 80 °C (Experimento 1); ii) se dejó enfriar hasta temperatura ambiente al interior de la celda; iii) nuevamente se realizaron mediciones hasta 80°C (Experimento 2). Se puede observar que la contracción en ambos experimentos con un ligero desplazamiento de la temperatura de inflexión (T_g) y un pequeño cambio en los coeficientes de expansión, Tabla 1.

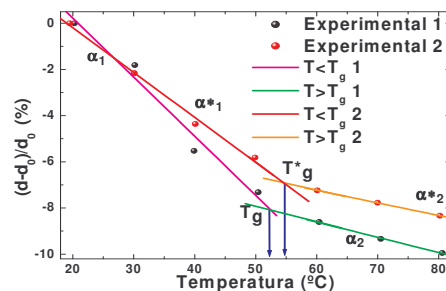


Figura 4. Cambio de espesor relativo de QS1%V1Ac* (Experimental 1) y QS1%V1Ac*1 (Experimental 2) en función de la temperatura.

Con el propósito de elucidar el efecto de la humedad, se realizó un experimento donde se intentó retirar la mayor cantidad posible de agua de la muestra mediante un tratamiento térmico a 115 °C por 16 h. La muestra se montó en la celda elipsométrica en una atmósfera de nitrógeno y se realizó el proceso de

medición. Los resultados mostrados en la Figura 5 para una película de quitosano, claramente dan cuenta que la contracción es marcadamente menor en estas condiciones que en aire. De hecho, los resultados de la Figura 5 para la muestra en aire corresponden a la misma película analizada en N_2 pero exponiéndola a la humedad del ambiente por 2 días. La película de espesor inicial 315 nm experimenta una contracción en N_2 del 3 % a 150 °C, al exponerla al ambiente su espesor aumenta a 338 nm y su contracción en aire es del 11 % a 80 °C. Esto permite comprobar el efecto plastificante que tiene el agua en quitosano.

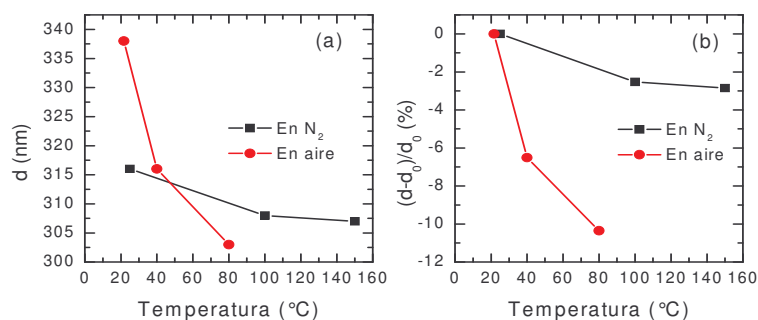


Figura 5. Dependencia en temperatura del espesor (a) y cambio relativo (b) para una película de quitosano en atmósferas de N_2 y aire.

Para quitina se realizó un experimento similar en atmósfera de N_2 , obteniéndose desplazamientos muy pequeños en los espectros elipsométricos al variar la temperatura. En este caso, la contracción encontrada se estimó ser del orden del 1%, indicando que en condiciones de baja humedad la contracción es marcadamente menor a la observada en la Figura 3a.

Conclusiones. La presencia de humedad en películas de quitosano y quitina produce un fuerte efecto en su expansión térmica, a tal grado de resultar negativa. Esta expansión térmica negativa en ambos biopolímeros presenta una inflexión a temperaturas entre 50 y 60 °C. La presencia de esta característica indica un evento térmico que bien pudiera asociarse a la T_g de acuerdo con algunos reportes de la literatura.

Agradecimientos. Este trabajo fue parcialmente apoyado por el CONACYT bajo el proyecto 42729-Y.

Bibliografía.

1. H.J. Hang; W. Su; S. Caracci; J. Bunning; T. Cooper; W. Adams. *J. A. Polym. Sce.* 1996, 61, 1163.
2. D.S. Jr. dos Santos; P.J.G. Goulet; N.P.W. Pieczonka; O.N. Jr. Oliveira; R. F. Aorca. *Langmuir.* 2004, 20, 10273.
3. J.Q. Pham; C.A. Mitchell; J.L. Bahr; J.M. Tour. *J. Polym Sce. B.* 2003, 41, 3339.
4. S.M. Sirard; P.F. Green; K. P. Johnston. *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 766.
5. S.M. Sirard; K.J. Ziegler; I.C. Sánchez; P.F. Green; K. P. Johnston. *Macromolecules.* 2002, 35, 1928.
6. Z. Montiel., A. Mendoza y G. Luna. XVIII Congreso de la SPM, Puerto Vallarta, Jalisco, 2005, CD.
7. J.M. Smith; H.C. Van Ness. (1993). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química.* 2ª ed. Edit. Mc Graw Hill. México.